

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 708 155 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(51) Int. Cl.⁶: C09C 3/12, C09C 3/06,
C09B 67/00

(21) Anmeldenummer: 95116068.8

(22) Anmeldetag: 12.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorität: 21.10.1994 DE 4437752

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Mronga, Norbert, Dr.
D-69221 Dossenheim (DE)
- Schmid, Raimund, Dr.
D-67435 Neustadt (DE)

- Gomez, Juan Antonio Gonzalez, Dr.
D-67063 Ludwigshafen (DE)
- Rieger, Reinhold
D-67071 Ludwigshafen (DE)
- Schlegel, Reinhold
D-67454 Hassloch (DE)

Bemerkungen:

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 3.).

(54) Verfahren zur Herstellung von siliciumoxidbeschichteten Feststoffteilchen

(57) Herstellung von siliciumoxidbeschichteten Feststoffteilchen durch Zersetzung flüchtiger Siliciumverbindungen mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff in Gegenwart der bewegten Feststoffteilchen, indem man als Siliciumverbindungen Silane verwendet, die mindestens einen Alkanoyloxyrest enthalten.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von siliciumoxidbeschichteten Feststoffteilchen durch Zersetzung flüchtiger Siliciumverbindungen mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff in Gegenwart der bewegten Feststoffteilchen.

Siliciumoxidbeschichtungen sind für viele Bereiche der Technik von Interesse. Insbesondere auf dem Farbmittelsektor gewinnen plättchenförmige Pigmente, bei denen die Substratteilchen mit Metalloxid- und/oder Metallschichten belegt sind, zunehmend an Bedeutung. Diese Glanz- oder Effektpigmente eignen sich für viele Anwendungen, beispielsweise für Automobilacke und andere dekorative Beschichtungen, für die Kunststoffeinfärbung, für Anstrichfarben, Druckfarben, insbesondere Sicherheitsdruckfarben, sowie für die Kosmetik.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen (Metalleffektpigmente bzw. Perlglanzpigmente). Je nach Zusammensetzung der Pigmentplättchen, d.h. auch der Art der Beschichtung der Substratteilchen, erzeugen Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomene winkelabhängige Farb- und Helligkeitseindrücke.

Bei den oxidischen Beschichtungsmaterialien ist Siliciumoxid (vor allem Siliciumdioxid) von besonderer Bedeutung, da Siliciumoxidschichten in Kombination mit metallischen Schichten insbesondere bei Metallpigmenten (metallischen Substratteilchen) sehr kräftige, attraktive Interferenzfarben ergeben.

Derartige Pigmente werden in der nicht vorveröffentlichten DE-A-44 05 492 beschrieben. Besonders hervorgehoben werden Aluminiumplättchen, die eine 50 bis 600 nm dicke Siliciumoxidschicht, eine 1 bis 25 nm dicke Metallschicht sowie gewünschterfalls eine zusätzliche 5 bis 250 nm dicke Siliciumoxidschicht aufweisen.

Bei dem Herstellungsverfahren der DE-A-44 05 492 werden die Siliciumoxidschichten naßchemisch durch Hydrolyse organischer Siliciumverbindungen, insbesondere der Alkoholate wie Tetraethoxysilan, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Isopropanol auf die metallischen Substratteilchen aufgebracht.

In der EP-A-571 836 wird die Möglichkeit, Metallplättchen durch Gasphasenzersetzung (chemical vapor deposition, CVD) von Siliciumtetrachlorid mit Wasserdampf mit Siliciumoxid zu belegen, erwähnt. Diese Methode ist jedoch insbesondere bei der Herstellung dickerer Siliciumoxidschichten problematisch, da die Substratteilchen in Gegenwart von Siliciumtetrachlorid zur Agglomeration neigen und daher nicht gleichmäßig mit Siliciumoxid beschichtet werden.

In der nicht vorveröffentlichten DE-A-44 14 079 wird ein weiteres CVD-Verfahren beschrieben, bei dem Aluminiumpigmente durch Zersetzung von stickstoffhaltigen, aber keine Alkanoyloxyreste enthaltenden Siliciumverbindungen, insbesondere von 3-Aminopropyltriethoxysilan, mit Siliciumoxid belegt werden.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, das auch die Herstellung dickerer Siliciumoxidbeschichtungen ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von siliciumoxidbeschichteten Feststoffteilchen durch Zersetzung flüchtiger Siliciumverbindungen mit Wasserdampf und gegebenenfalls Sauerstoff in Gegenwart der bewegten Feststoffteilchen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Siliciumverbindungen Silane verwendet, die mindestens einen Alkanoyloxyrest enthalten.

Geeignete Silane entsprechen insbesondere der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

20 R Alkyl, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, das durch Chlor substituiert sein kann, ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann und dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Iminogruppen oder Sauerstoffatome in Einfunktion unterbrochen sein kann; Phenyl, das durch C₁-C₂-Alkyl substituiert sein kann, oder Wasserstoff;

30 X Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy;

35 Y Alkanoyloxy, bevorzugt C₂-C₃-Alkanoyloxy;

a 0 bis 3, bevorzugt 0 bis 2, besonders bevorzugt 0;

35 b 0 bis 3, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 2;

c 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 2,

wobei die Summe a+b+c=4 ist und die Reste R für a>1, die Reste X für b>1 und die Reste Y für c>1 jeweils gleich oder verschieden sein können.

Als Reste R eignen sich im einzelnen z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl und verzweigte Reste dieser Art sowie Vinyl, Phenyl, Methylphenyl und Dimethylphenyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Propyl und Isopropyl.

Geeignete Alkoxyreste X können ebenfalls verzweigt und unverzweigt sein. Als Beispiele seien Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, sec.-Pentoxy, tert.-Pentoxy, Hexoxy und 2-Methylpentoxy genannt. Bevorzugt sind Butoxyreste, insbesondere tert.-Butoxy.

Als Alkanoyloxyreste Y sind z.B. Acetoxy, Propionyloxy und Isopropionyloxy geeignet. Bevorzugt ist Acetoxy.

Besonders geeignet sind dabei die Silane, die bei Temperaturen $\leq 600^{\circ}\text{C}$, aus technischen Gründen insbesondere auch $\leq 300^{\circ}\text{C}$, einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen, um eine einfache Verdampfung zu gewährleisten, und auch leicht mit Wasserdampf und/oder Luft zersetzt und als Oxid abgeschieden werden können. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Silane eingesetzt werden.

Bevorzugte Silane enthalten vier organische Substituenten, besonders bevorzugt sind Silane, bei denen das Siliciumatom nur über Sauerstoff gebundene organische Reste, also Alkanoyloxygruppen (vor allem Acetoxygruppen) und insbesondere zusätzlich auch Alkoxygruppen, trägt.

Im einzelnen seien beispielhaft folgende Silane genannt: Tetraacetoxy silan, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isoproxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, sec.-Butoxy- und tert.-Butoxytriacetoxy silan, Dimethoxy-, Diethoxy-, Dipropoxy-, Diisopropoxy-, Dibutoxy-, Diisobutoxy-, Di-sec.-butoxy- und Di-tert.-butoxydiacetoxy silan und Trimethoxy-, Triethoxy-, Tripropoxy-, Triisopropoxy-, Tributoxy-, Triisobutoxy-, Tri-sec.-butoxyschiedene Alkoxyreste enthalten, z.B. Methoxyethoxydiacetoxy silan.

Bevorzugt sind z.B. Diisopropoxydiacetoxy silan und Diisobutoxydiacetoxy silan.

Ganz besonders bevorzugt ist Di-tert.-butoxydiacetoxy silan.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Siliciumoxidbeschichtung durch Zersetzung der mit Hilfe eines Trägergases wie Stickstoff verdampften und in den Reaktor überführten Silane bevorzugt mit Wasserdampf und gegebenenfalls Luft (bzw. anderen Sauerstoff/Inertgas-Gemischen) bei in der Regel 100 bis 600°C , vorzugsweise 150 bis 300°C , auf die in Bewegung gehaltenen Substratteilchen aufgebracht. Die Zersetzung der Silane kann auch nur mit Sauerstoff (bzw. Luft) vorgenommen werden; hierfür empfehlen sich dann höhere Temperaturen.

Je nach der gewünschten Dicke der aufzubringenden Siliciumoxidschicht können hierfür verschiedene Reaktoren zum Einsatz kommen.

Dünnere Siliciumoxidschichten (\leq etwa 50 nm) können in einem Einhalsrundkolben aus Quarzglas, der über einen Motor gedreht wird, mit Gaszu- und -ableitungen in der Drehachse versehen ist und von einem zweischaligen Klappofen beheizt wird, abgeschieden werden.

Im Prinzip lässt sich jeder beheizbare Mischer, der die Substratteilchen mittels entsprechender Einbauten schonend bewegt und eine Gaszu- und -ableitung gestattet, als Reaktor verwenden.

Für eine kontinuierliche Verfahrensführung im technischen Maßstab eignet sich z.B. auch ein Drehrohrofen, dem die Substratteilchen, die Silan/Trägergas-Mischung und Wasserdampf fortlaufend zugeführt werden.

Zur Herstellung besonders hochwertiger, dickerer Siliciumoxidschichten (\geq 50 nm) empfiehlt sich die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors, wie er beispiels-

weise in der EP-A-45 851 beschrieben ist. Die Substratteilchen werden im Reaktor unter Fluidisierung (Verwirbelung) mit einem inerten Wirbelgas wie Stickstoff auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt, Silan und Wasserdampf (sowie gegebenenfalls Sauerstoff) werden dann mit Hilfe inerter Trägergasströme (vorteilhaft Teilströmen des Wirbelgases) aus vorgesetzten Verdampfgefäß über getrennte Düsen eingeleitet.

Um homogene, die Substratteilchen vollständig umhüllende, filmartige Siliciumoxidschichten zu erhalten, wird die Silankonzentration zweckmäßigerweise bei ≤ 5 Vol.-%, vorzugsweise ≤ 2 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtgasmenge im Reaktor, gehalten.

Die zur Zersetzung erforderliche Menge Wasserdampf hängt von der Konzentration des Silans ab und sollte mindestens der stöchiometrisch zur Hydrolyse erforderlichen Menge entsprechen, bevorzugt ist jedoch die 10 bis 100fache Menge.

Enthält das Silan Alkyl- oder Phenylsubstituenten R, so empfiehlt sich die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Zersetzung, wenn Kohlenstoffreste, die sich in der Regel bei der alleinigen Verwendung von Wasserdampf bilden, in der abgeschiedenen Siliciumoxidschicht vermieden werden sollen.

Auch hier sollte mindestens die zur Bildung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser stöchiometrisch notwendige Menge Sauerstoff verwendet werden, vorzuziehen ist die 10- bis 100fache Menge.

Die bei der Zersetzung gebildeten Abgase - im Fall des bevorzugten, im Handel erhältlichen Di-tert.-butoxydiacetoxy silans entstehen tert.-Butanol und Essigsäure - können in einem Abgaswäscher problemlos aus der Abluft entfernt werden.

Das erfindungsgemäße CVD-Verfahren hat den großen Vorteil, daß direkt anschließend an die Siliciumoxidbelegung, nach Austausch der Reaktionsgase und gegebenenfalls nach Temperaturregulierung, weitere, Metall- und/oder Metalloxidschichten auf die Substratteilchen aufgebracht werden können. Das Substratmaterial muß nicht zwischenisoliert oder gar getrocknet werden.

Nach abgeschlossener Belegung wird der Reaktor abgekühlt und das beschichtete Produkt ausgetragen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle Teilchen, die unter den Beschichtungsbedingungen stabil sind, vorteilhaft mit Siliciumoxid beschichtet werden.

Bei besonderer Bedeutung ist das Verfahren für die Beschichtung anorganischer und organischer Pigmente, wobei insbesondere plättchenförmige Pigmente von Interesse sind, da sie bei weiterer Belegung z.B. mit Metallschichten attraktive Glanzpigmente ergeben.

Beispiele für bevorzugte Substratmaterialien sind plättchenförmiges Kupferphthalocyanin, silikatische Plättchen und vor allem Metallplättchen, die auch bereits mit Metalloxid- und/oder Metallbeschichtungen versehen sein können.

Als metallische Substrate kommen insbesondere alle für Metalleffektpigmente bekannten Metalle und Legierungen in Plättchenform in Betracht; z.B. sind neben Stahl, Kupfer und seinen Legierungen wie Messing und Bronzen vor allem Aluminium und seine Legierungen wie Aluminiumbronze geeignet.

Bevorzugt sind Aluminiumflakes, die in einfacher Weise durch Herausstanzen aus Aluminiumfolie oder nach gängigen Verdüsungs- und Mahltechniken herzustellen sind.

So sind beispielsweise Aluminiumpigmente geeignet, die nach dem sogenannten Hall-Verfahren in Testbenzin durch Naßmahlung hergestellt werden. Ausgangsmaterial ist ein atomisierter, spratziger Aluminiumgrieß, welcher in Kugelmühlen in Testbenzin und in Gegenwart eines Schmiermittels zu plättchenförmigen Teilchen verformt bzw. zerkleinert und anschließend klassiert wird.

Es können handelsübliche Produkte eingesetzt werden. Jedoch sollte die Oberfläche der Aluminiumteilchen weitgehend frei von Fetten oder anderen Belegmitteln sein. Diese Substanzen können zum Teil durch Lösungsmittelbehandlung oder besser, wie in der DE-A-42 23 384 beschriebenen, durch oxidative Behandlung entfernt werden.

Geeignete bereits beschichtete Metallsubstrate sind z.B. eisenoxidbeschichtete (EP-A-33 457) und titandioxidbeschichtete (EP-A-338 428) Aluminiumpigmente, die eine goldene bis rote Eigenfarbe bzw. zarte Pastellfarbtöne zeigen, sowie magnetisierbare Aluminiumpigmente, die eine Eisen-, Cobalt-, Nickel- oder γ - Fe_2O_3 -Beschichtung aufweisen (nicht vorveröffentlichte DE-A-43 13 541 und 43 40 141).

Als silikatische Substrate kommen insbesondere helle bzw. weiße Glimmer in Betracht, wobei Schuppen von vorzugsweise naß vermahlemem Muskovit bevorzugt sind. Selbstverständlich sind auch andere natürliche Glimmer wie Phlogopit und Biotit, künstliche Glimmer, Talk- und Glasschuppen geeignet.

Die Silikatplättchen können ebenfalls bereits mit (hochbrechenden) Metalloxiden wie Titan-, Zirkon-, Zink-, Zinn-, Chrom-, Eisenoxid und/oder Bismutoxychlorid beschichtet sein.

Bevorzugt sind Glimmerpigmente, die eine im wesentlichen aus Titandioxid bestehende und die weiteren genannten Oxide höchstens in untergeordneter Menge enthaltende Oxidbeschichtung aufweisen.

Metalloidbeschichtete silikatische Pigmente sind allgemein bekannt und auch unter den Bezeichnungen Iridin® (Merck, Darmstadt), Flonac® (Kemira Oy, Pori) oder Mearlin® (Mearl Corporation, New York) im Handel.

Mit Hilfe des erfundungsgemäßen Verfahrens können qualitativ hochwertige homogene, filmartige und zur Interferenz befähigte Siliciumoxidschichten in jeder gewünschten Dicke (z.B. 10 bis 800 nm) problemlos und in wirtschaftlicher Weise auf beliebige Substratmaterialien aufgebracht werden. Das Verfahren bietet damit auch einen vorteilhaften Herstellungsweg für die besonders farbstarken, in der nicht vorveröffentlichten DE-A-

44 05 492 beschriebenen Metalleffektpigmente, die eine innere Siliciumoxidschicht und eine äußere Metallschicht (Eisen, Chrom, Wolfram oder bevorzugt Molybdän) sowie gewünschtenfalls weitere Metalloxidschichten aufweisen.

Beispiele

Die in den Beispielen beschriebenen Beschichtungen von Aluminiumpigmenten wurden jeweils in einem von außen beheizbaren Wirbelschichtreaktor aus Glas mit einem Durchmesser von 16 cm und einer Höhe von 100 cm mit Glasfrittenboden und oben eingehängten, mit einem Stickstoff-Jet abreinigenden Filterstrümpfen und zwei seitlich oberhalb des Frittenbodens eingebrachten Düsen zur Gaseinleitung durchgeführt.

A) Beschichtung mit Siliciumoxid

Dazu wurden x g Aluminiumpulver (Al 1: mittlerer Teilchendurchmesser 60 μ m, BET-Oberfläche 1,5 m^2/g ; Al 2: mittlerer Teilchendurchmesser 20 μ m, BET-Oberfläche 4,5 m^2/g) unter Verwirbelung mit insgesamt 1420 l/h Stickstoff auf 200°C erhitzt. Ein Teil des Wirbelgases (400 l/h Stickstoff) wurde durch eine auf 50°C temperierte Verdampfervorlage mit Wasser geleitet. Zur Entfettung des Aluminiumpulvers wurden dem Wirbelgas innerhalb 1 h 140 l Luft zudosiert.

Anschließend wurden weitere 400 l/h des Wirbelgases über eine auf 160°C (im Fall von Al 1) bzw. 120°C (im Fall von Al 2) erwärmte Vorlage mit Di-tert.-butoxydiacetoxysilan geleitet. Portionsweise wurden so jeweils 25 (bzw. auch 20) ml des Silans, insgesamt y ml, in t_1 h in den Reaktor überführt.

Das Aluminiumpulver sah nach der Beschichtung mit Siliciumoxid immer nahezu unverändert aus. Rasterelektronische Aufnahmen zeigten stets eine praktisch quantitative (keine zusätzlichen SiO_2 -Partikel), filmartige SiO_2 -Abscheidung. Die an einer Pigmentprobe ermittelten SiO_2 -Gehalte sind in der Tabelle aufgeführt.

B) Beschichtung mit Molybdän

Anschließend wurde das mit SiO_2 beschichtete Aluminiumpulver unter Verwirbelung mit insgesamt 1800 l/h Stickstoff auf 220°C erhitzt. Ein Teilstrom des Wirbelgases von 400 l/h wurde jetzt über eine auf 70°C temperierte Vorlage mit Molybdänhexacarbonyl geleitet (die Silan- und die Wasservorlage wurden vorher entfernt). In t_2 h wurden so z g $Mo(CO)_6$ im Reaktor zu Molybdän und Kohlenmonoxid zersetzt.

Nach beendeter Molybdänabscheidung wurde den Wirbelgasen beim Abkühlen zur Passivierung der Molybdänoberfläche etwas Luft zugesetzt.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle

Bsp	x g	Al	y ml Silan	t ₁ h	z g Mo (CO) ₆	t ₂ h	Gew.-% SiO ₂	Gew.-% Mo	Aussehen des Pigments	
									nahezu unverändert starker metallischer Glanz; kräftige, blaue Interferenzfarbe	starker metallischer Glanz; kräftige blaue Interferenzfarbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln nach Violett abkippte metallischer Glanz; rötlich goldene Interferenzfarbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln in ein grünliches Gold abkippte
1	500	Al 1	400	5	55,8	~8	14,1	3,5		
2	500	Al 1	720	9	60,0	~8,5	24,3	4,0		
3	200	Al 2	795	40	65,0	~9	44,5	6,0		

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von siliciumoxidbeschichteten Feststoffteilchen durch Zersetzung flüchtiger Siliciumverbindungen mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff in Gegenwart der bewegten Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siliciumverbindungen Silane verwendet, die mindestens einen Alkanoyloxyrest enthalten. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Silane verwendet, die mindestens einen Alkanoyloxyrest und mindestens einen Alkoxyrest enthalten. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Silane verwendet, die mindestens einen C₂-C₃-Alkanoyloxyrest und mindestens einen C₁-C₆-Alkoxyrest enthalten. 15
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Silane verwendet, die zwei Alkanoyloxyreste und zwei Alkoxyreste enthalten, wobei die Alkanoyloxyreste und die Alkoxyreste jeweils gleich oder verschieden sein können. 20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Di-tert.-butoxydiacetoxy-silan verwendet. 25
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Silane verwendet, die zusätzlich einen oder zwei gleiche oder verschiedene Alkylreste, die bis zu 10 Kohlenstoffatome enthalten und durch Chlor substituiert sein können, deren Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Imingruppen oder Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und die ein- oder mehrfach ungesättigt sein können, oder Phenylreste, die durch C₁-C₂-Alkyl substituiert sein können, enthalten. 30
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man es im Wirbelschichtreaktor durchführt. 35
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Beschichtung von anorganischen und organischen Pigmenten mit Siliciumoxid anwendet. 40
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Beschichtung von Metallplättchen, silikatischen Plättchen und/oder Kupferphthalocyanin-Plättchen, die bereits mit anderen Metalloxiden und/oder Metallen beschichtet sein können, mit Siliciumoxid anwendet. 45
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Feststoffteilchen nach dem Aufbringen der Siliciumoxidschicht noch mit Metall beschichtet. 50